

(51)

Int. Cl.:

C 07 c, 119/04

9

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 12 o, 22

(52)

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1 768 439

Aktenzeichen: P 17 68 439.8

Anmeldetag: 14. Mai 1968

Offenlegungstag: 18. November 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(43)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur fortlaufenden Herstellung organischer Isocyanate

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Gosudarstvennij nauchno-issledowatel'skij i projektnij institut
asotnoj promischlennosti i produktow organitscheskogo sintesa,
MoskauVertreter gem. § 16 PatG: Zellentin, L., Dipl.-Chem.; Luyken, R., Dipl.-Phys.;
Patentanwälte, 6700 Ludwigshafen und 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Artemjew, Arkadij A.; Strepichejew, Jurij A.;
Schmidt, Jakow A.; Babkin, Boris M.; Moskau

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 20. 10. 1969

DT 1 768 439

Patentanwärter:
ZEILEFFIN & LUYKEN
8000 München 22
Zweibrückenstr. 6

1768439

Gosudarstvennyj naučno-issledovatel'skij
i projektnyj institut azotnoj promyšlen-
nosti i produktov organičeskogo sintesa
Moskau / UdSSR

Dr. phil. habil.
SJ/Hu

P 15 760

Verfahren zur fortlaufenden Herstellung orga- nischer Isocyanate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur fortlaufenden Herstellung organischer Isocyanate durch Umsetzung primärer Amine mit Phosgen in flüssiger Phase unter erhöhten Drücken und Temperaturen.

Bekannt ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung organischer Isocyanate durch Umsetzung von Aminlösungen mit Phosgenlösungen in organischen Lösungsmitteln oder im umlaufenden Strom der Reaktionsmassen in einem Röhrenreaktor bei einem Druck von höchstens 14 at und einer Temperatur bis zu 180°C unter mehrfachen Wiederumlauf der Umsetzungsprodukte und ununterbrochenem abwechselndem Zusatz frischer Anteile von Phosgen und Aminlösung (vgl. US-Patentschrift 2 822 373). Mit der Abtrennung der Reaktionsgemische zwecks Abscheidung der Isocyanate soll 3 bis 5 Stunden nach Einführung der ersten Anteile der Lösungen von

Amin und Phosgen in das umlaufende reine Lösungsmittel, sobald nämlich ein Isocyanatgehalt im Reaktionsgemisch von 8 bis 10% erreicht ist, begonnen werden.

Dieses bekannte Verfahren wird jedoch vorzugeweise nur zur Herstellung aromatischer Isocyanate verwendet. Die Herstellung aliphatischer Isocyanate ist nämlich sehr umständlich, da aliphatische Amine unter den Verfahrensbedingungen mit Phosgen äußerst reaktionsfähige Carbamylchlorid-hydrochloride bilden; diese setzen sich sofort mit den freien Aminen zu substituierten Harnstoffen um, die unter diesen Bedingungen nicht fähig sind, mit Phosgen in Reaktion zu treten.

Weiter von Nachteil ist der verhältnismäßig lange Aufenthalt der Isocyanate unter erhöhter Temperatur, welche die thermische Polymerisation und Polykondensation der Isocyanate begünstigt.

Die Durchführung von Heißphosgenierung bei niedrigen Drucken und Phosgenkonzentrationen fördert schließlich die Bildung salzsaurer Amine und substituierter Harnstoffe, wodurch als Nebenreaktionen die Desaminierung der Salzsäuren Amine sowie die Bildung von Allophansäure- und Biuret-Derivaten eintritt.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht in der Beseitigung der genannten Nachteile durch Entwicklung eines derartigen Verfahrens zur Herstellung von Mono-, Di- und Polyisocyanaten durch Phosgenierung von primären aliphatischen, aromatischen, fettaromatischen, alizyklischen und heterozyklischen Mono-, Di- und Polyaminen, bei welchem die Bildung von Zwischen- und Nebenprodukten entweder ganz beseitigt oder zumindest weitgehend herabgesetzt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man

- (A) das Amin zuvor auf eine unterhalb seiner Zersetzungstemperatur liegende Temperatur und
- (B) das Phosgen zuvor auf eine oberhalb seiner kritischen Temperatur liegende Temperatur vorerhitzt,
- (C) die vorerhitzten Bestandteile in der Reaktionszone des Reaktors zusammenführt und
- (D) einer vollständigen Verdrängungsreaktion unter isothermischen Bedingungen unterwirft,

indem die Umsetzungstemperatur nahe oder höher als die Temperatur des Beginns der Dissoziation der Hydrochloride der angewandten Amine und der Druck gleich oder höher als der zum Halten aller Bestandteile des Reaktionsgemisches in flüssiger Phase erforderliche Druck gehalten wird.

Durch das getrennte Vorerhitzen von Amin und Phosgen wird

erstens die Wärme des Überganges von Phasogen aus dem überkritischen Zustand in die flüssige Phase zum Erreichen einer hohen Umsetzungstemperatur ausgenutzt und zweitens der Grad der Vorerhitzung der Amine in den zulässigen Grenzen geregelt.

Anwendbar ist ein beliebiges primäres Amin, das keine weiteren reaktionsfähigen Gruppen enthält. Außer den bekannten Aminen werden erfindungsgemäß auch die bisher zur Herstellung von Isocyanaten noch nicht verwendeten Amine herangezogen - beispielsweise

cis-1,3-Diaminocyclohexan

trans-1,4-Diaminocyclohexan

4,4'-Diaminodiphenyläthan

4,4'-Diamino-2,2'-dichlordiphenylmethan

4,4'-Diamino-3,5,3',5'-tetramethyldiphenyl.

Außer flüssiger Amine können die Amine, einzeln oder im Gemisch miteinander, auch in Form einer Lösung oder Suspension in einem inerten organischen Lösungsmittel zum Einsatz kommen. Wenn das gewünschte Amin nur eine geringe Löslichkeit besitzt und sich in einem Lösungsmittel auch nicht suspendieren läßt, kann das Amin in Form seiner Lösung in einem anderen primären Amin unter Hinzufügen eines Lösungsmittels eingeführt werden, wobei die Wahl des zweiten Amins durch die Möglichkeit einer vollständigen Trennung der

BAD ORIGINAL

109847/1883

...5

gleichzeitig gewonnenen Isocyanate durch Destillation oder Rektifikation bestimmt wird.

Man führt vorzugsweise die Umsetzung bei einer Temperatur oberhalb 180°C durch und hält den Druck im Reaktor - in Abhängigkeit von den Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels - im Bereich zwischen 20 und 150 at.

Die Menge des eingeführten Phosgens beträgt zweckmäßig das 2,5 bis 5,5fache der stöchiometrischen. Das nicht umgesetzte überschüssige Phosgen und das Lösungsmittel werden nach der Trennung von den Umsetzungsprodukten in den Stoffumlauf zurückgeleitet.

Durch die Kombination hoher Temperatur mit hoher Phosgenkonzentration im Umsetzungsgemisch wird die Dauer der Isocyanatherstellung stark verkürzt, sowie die Bildung von Nebenprodukten (wie salzsauren Aminen und substituierten Harnstoffen) unterdrückt und die Ausbeuten an sekundären Nebenprodukten verringert. Hierdurch wird die Herstellung verschiedenster Mono-, Di- und Polyisocyanate aus Aminen und Phosgen in hoher Ausbeute in einer einzigen Temperaturstufe und in einem einzigen Durchgang durch den Reaktor ermöglicht.

Der Verbleib der Ausgangsstoffe in der Reaktionszone übersteigt erfindungsgemäß in der Regel nicht 5 bis 60 Sekunden;

die Dauer ist von der Natur des Amins abhängig. Im Falle des Phosgenierens der Amine ohne Lösungsmittel kann sich die Dauer etwas erhöhen.

Beim Phosgenieren der Amine in Lösung oder Suspension werden als Lösungsmittel vorzugsweise Chlorbenzol oder auch andere organische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol, o-Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol, verwendet. Hierbei ist zwecks Auflösung des Phosgens in niedriger als Chlorbenzol siedenden Lösungsmitteln ein höherer Druck zu benutzen, wogegen bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel ein niedrigerer Druck als bei Chlorbenzol genügt.

Die Ausgangsstoffe werden in den Unterteil des Reaktors in einer Weise eingeführt, daß ein vollständiger Kontakt des Phosgens mit dem Amin gewährleistet ist. Die besten Ergebnisse erreicht man jedoch durch Einleiten der Bestandteile im Gegenstrom, vorzugsweise unter einem Winkel von 180°.

Erfindungsgemäß werden beispielsweise folgende neuen Diisocyanate hergestellt:

cis-Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Kp. ₂₃ 140°, n_D^{20} 1.4809

trans-Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Kp. ₃₂ 145 bis 146°, Erstarrungspunkt 58,5°

Diphenyläthan-4,4'-diisocyanat, Kp. ₂ 184°, F. 88,5°

2,2'-Dichlordiphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Kp. ₁ 181 bis 182°, F. 105°C

BAD ORIGINAL

109847/1883

...7

3,5, 3', 5'-Tetramethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat, Kp.₁ 168 bis 169°C, F. 78°.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise gemäß dem in der beiliegenden Zeichnung dargestellten Schema wie folgt durchgeführt:

Flüssiges Phosgen wird fortlaufend mittels der Dosierpumpe 3 aus dem Meßgefäß 1 über die Rohrleitungen 2 und 4 in den mittels eines Heizmantels thermostatierten Erhitzer 5 gepumpt, in welchem das Phosgen bis auf die überkritische Temperatur erhitzt und dann über die Rohrleitung 6 in den Unterteil des mittels eines Heizmantels thermostatierten Reaktors 7 eingeführt wird. Die Dosierpumpe 10 pumpt das Amin bzw. dessen Lösung oder Suspension fortlaufend aus dem Meßgefäß 8 über die Rohrleitungen 9 und 11 in den mittels eines Heizmantels thermostatierten Erhitzer 12, in welchem das Amin auf eine Temperatur unterhalb seiner Zersetzungstemperatur erhitzt und hierauf über die Rohrleitung 13 - genau so wie das Phosgen - in den Unterteil des Reaktors 7 eingeführt wird.

Den Druck im Reaktor 7 hält man auf dem erforderlichen Niveau durch fortlaufendes Ableiten der Umsetzungsprodukte aus dem Reaktor über die Rohrleitung 14 mit Hilfe des Drosselventils 15 in den Scheider 16, in welchem ein großer Teil des gebildeten Chlorwasserstoffes und des nicht umgesetzten Phosgens vom rohen Isocyanat unter atmosphärischem

oder höherem Druck abgetrennt wird.

Das zurückbleibende rohe Isocyanat wird aus dem Separator 16 über die Rohrleitung 17 zu einer (nicht gereinigten) Nebenanlage abgeleitet, in welcher es von den Resten des in Rohprodukt gelösten Phosgens und Chlornwasserstoffs mittels Durchblasen mit Inertgas bei erhöhter Temperatur befreit und in bekannter Weise gereinigt wird.

Wenn die Umsetzung in einem Lösungsmittel durchgeführt wird, wird letzteres vom Isocyanat durch Destillation oder Rektifikation abgetrennt und zur Bereitung der Ausgangslösung bzw. -suspension des primären Amins wiederverwendet.

Das aus dem Separator 16 austretende Gemisch von Phosgen- und Chlornwasserstoffdämpfen wird durch die Rohrleitung 18 in den Niedrigtemperatur-Kondensator 19 geleitet, in welchem ein großer Teil des Phosgens kondensiert, während man den Chlornwasserstoff mit einer Phosgenabreinigung über die Rohrleitung 20 zu einer (nicht gereinigten) Neutralisationsanlage leitet. Das flüssige Phosgen fließt aus dem Kondensator 19 in den Sammelbehälter 21, aus welchem es über die Rohrleitung 22 in das Maßgefäß 1 zurückgeleitet wird.

Beispiel 1: Hexamethylen-diisocyanat

2000 ml einer Chlorbenzollösung von 205 g Hexamethylen-diamin werden in einem Vorerhitzer auf 216 bis 219°C

vorerrhitzt und dann eine Stunde kontinuierlich und gleichmäßig durch einen 25 ml Röhrendurchlauferhitzer geleitet. Gleichzeitig werden 1680 g Phosgen in einem Vorerhitzer mit einer Temperatur von 220 bis 224°C vorerrhitzt und dann ebenfalls kontinuierlich und gleichmäßig durch den Reaktor geführt. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel hält man auf 218 bis 220°C, in der Reaktionszone dagegen auf 233 bis 235°C und den Druck im Reaktor auf 60 bis 62 atü, indem man die Reaktionsprodukte kontinuierlich in den Separator ableitet. Die erhaltene Lösung des Rohproduktes bläst man zur Befreiung von Phosgen und Chlorwasserstoff mit trockenem Stickstoff bei einer Temperatur von 110 bis 125°C durch und destilliert dann im Vakuum.

Ausbeute 265 g (89% der Theorie, bezogen auf Hexamethylen-diamin). $Kp._3$ 105 bis 106°. n_D^{20} 1,4530.

Beispiel 2: Dekamethylendiisocyanat

Gemäß Beispiel 1 werden durch den Reaktor im Verlauf einer Stunde 1500 ml einer vorerrhitzten Lösung von 150 g Dekamethylendiamin in Chlorbenzol und 840 g eines vorerrhitzten Phosgens geleitet. Ausbeute 170 g (87%). $Kp._3$ 140 bis 142°C. n_D^{20} 1,4564.

Beispiel 3: Toluylendiisocyanat

Nach Beispiel 1 führt man durch den Reaktor während einer

Stunde 1560 ml einer in einem eine Temperatur von 174 bis 178°C besitzenden Vorerhitzer vorerhitzten Lösung von 150 g Toluyldiamin, bestehend aus 65% des 2,4- und 35% des 2,6-Isomeren, in Chlorbenzol und 1256 g Phosgen, das in einem Vorerhitzer von 216 bis 220°C vorerhitzt war. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 220 bis 225°C, diejenige der Reaktionszone 220 bis 223°C, der Druck im Reaktor 50 bis 54 at.

Ausbeute 220 g (94,3%): 65% des 2,4- und 35% des 2,6-Isomeren. Kp.₅ 101 bis 102°C. n_D^{20} 1,5676.

Beispiel 4: Chlorbenzol-1,4-diisocyanat

Entsprechend Beispiel 3 werden durch den Reaktor während einer Stunde 1825 ml einer vorerhitzten Lösung von 158 g 2,4-Diaminochlorbenzol in Chlorbenzol und 1120 g eines vorerhitzten Phosgens geleitet. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 235 bis 240°C, diejenige der Reaktionszone 210 bis 215°C.

Ausbeute 195 g (90,5%). Kp.₂₃ 145 bis 146°C, F. 65-67°C.

Beispiel 5: Naphthalin-1,5-diisocyanat

Gemäß Beispiel 1 führt man durch den Reaktor während einer Stunde 2600 ml einer in einem 221 bis 223°C heißen Erhitzer vorerhitzten Suspension von 200 g 1,5-Diaminonaphthalin im Chlorbenzol und 1250 g Phosgen, das in einem Erhitzer mit einer

Temperatur von 226 bis 230°C vorerhitzt war. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 230 bis 235°C, diejenige der Reaktionszone 220 bis 225°C, der Druck im Reaktor 50 bis 55 at.

Ausbeute 233 g (87,6%). Kp.₄₀ 220 bis 221°C, F. 130 bis 131°C.

Beispiel 6: m-Chlorphenylisocyanat

Entsprechend Beispiel 1 werden durch den Reaktor im Laufe einer Stunde 3000 ml einer bei 165 bis 170°C vorerhitzten Lösung von 1395 g m-Chloranilin in Chlorbenzol und 2800 g eines bei 185 bis 190°C vorerhitzten Phosgens geleitet. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel und der Reaktionszone beträgt 195 bis 200°C, der Druck im Reaktor 52 bis 56 at.

Ausbeute 1600 g (95,2%). Kp.₃₀ 103 bis 104°C. n_D^{20} 1,5578.

Beispiel 7: Phenylisocyanat

(A). Gemäß Beispiel 1 werden durch den Reaktor während einer Stunde 1350 ml einer bei 215 bis 218°C vorerhitzten Lösung von 200 g Anilin in Chlorbenzol und 850 g eines bei 220 bis 225°C vorerhitzten Phosgens geleitet. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 218 bis 222°C, diejenige der Reaktionszone 215 bis 225°C, der Druck im Reaktor 60 bis 62 at.

Ausbeute 243 g (95%). Kp.₁₆ 55 bis 57°C.

(B). Man arbeitet gemäß (A), jedoch ohne Lösungsmittel unter Durchleiten von 365 g Anilin und 700 g Phosgen durch den Reaktor während einer Stunde. Die Temperatur der Reaktionszone beträgt 231 bis 234°C, der Druck im Reaktor 50 bis 51 at.

Ausbeute 303 g (65%). Kp.₁₆ 55 bis 57°C.

Beispiel 8: Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat

Entsprechend Beispiel 1 werden durch den Reaktor während einer Stunde 2380 ml einer bei 200 bis 205°C vorerhitzten Lösung von 191 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan in Chlorbenzol und 750 g eines auf 220 bis 224°C erhitzten Phosgens (Temperatur im Erhitzer 220 bis 224°C) geleitet. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 215 bis 220°C, diejenige der Reaktionszone 215 bis 220°C, der Druck im Reaktor 50 bis 60 at.

Ausbeute 225 g (93%). Kp.₂ 187 bis 188°C. F. 37 bis 38°C.

Beispiel 9: Diphenyläthan-4,4'-diisocyanat

Gemäß Beispiel 8 leitet man durch den Reaktor im Laufe einer Stunde 2300 ml einer vorerhitzten Lösung von 180 g 4,4'-Diaminodiphenyläthan in Chlorbenzol und 850 g eines vorerhitzten Phosgens.

Ausbeute 191 g (85%). Kp.₂ 184 bis 185°C. F. 38°C.

Beispiel 10: 3,5,3',5'-Tetramethyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat

Entsprechend Beispiel 8 werden durch den Reaktor während einer Stunde 2000 ml einer vorerhitzten Lösung von 130 g 4,4'-Diamino-3,5,3',5'-tetramethyldiphenylmethan in Chlorbenzol und 500 g eines vorerhitzten Phosgens geleitet.

Ausbeute 142 g (91%). Kp.₁ 177 bis 178°C. F. 130 bis 131°C.

Beispiel 11: 2,2'-Dichlordiphenylmethan-4,4'-diisocyanat

Gemäß Beispiel 1 werden durch den Reaktor während einer Stunde 3000 ml einer bei 190 bis 195°C vorerhitzten Lösung von 290 g 4,4'-Diamino-2,2'-dichlordiphenylmethan in Chlorbenzol und 1100 g eines bei 222 bis 227°C vorerhitzten Phosgens geleitet. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 230 bis 235°C, diejenige in der Reaktionszone 218 bis 220°C, der Druck im Reaktor 50 bis 52 at.

Ausbeute 287 g (82,8%). Kp.₁ 181 bis 182°C. F. 105°C.

Beispiel 12: Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat

Entsprechend Beispiel 1 leitet man durch den Reaktor während einer Stunde 1000 ml einer bei 223 bis 225°C vorerhitzten Lösung von 100 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan in Chlorbenzol und 450 g eines bei 228 bis 230°C vorerhitzten Phosgens. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 240 bis 245°C, diejenige in der Reaktionszone 245 bis 250°C,

der Druck im Reaktor 60 bis 62 at.

Ausbeute 100 g (80%). Kp._{1,5} 167 bis 168°C. n_D^{20} 1,4977.

Beispiel 13: Cyclohexan-1,3-(cis)-diisocyanat

Gemäß Beispiel 12 erhält man aus 1000 ml einer vorerhitzten Lösung von 100 g 1,3-(cis)-Diaminocyclohexan in Chlorbenzol und 880 g eines vorerhitzten Phosgens 110 g (75,5%) Diisocyanat. Kp.₂₃ 140 bis 140,5°C. n_D^{20} 1,4809.

Beispiel 14: Cyclohexan-1,4-(trans)-diisocyanat

Es werden nach Beispiel 12 aus 1000 ml einer vorerhitzten Lösung von 100 g 1,4-(trans)-Diaminocyclohexan in Chlorbenzol und 850 g eines vorerhitzten Phosgens 115 g (78,8%) Diisocyanat gewonnen. Kp.₃₂ 145 bis 146°C, Kristallisationstemperatur 58,5°C.

Beispiel 15: Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat

Entsprechend Beispiel 1 leitet man durch den Reaktor im Laufe einer Stunde 1520 ml einer bei 215 bis 220°C vorerhitzten Lösung von 105 g 4,4',4''-Triaminotriphenylmethan und 580 g eines bei 225 bis 228°C vorerhitzten Phosgens. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 230 bis 235°C, diejenige der Kontaktzone 212 bis 217°C, der Druck im Reaktor 50 bis 55 at.

Ausbeute 123 g (91%) mit einem Gehalt an Grundstoff von 99%.

Beispiel 16: 3,4-Dichlorphenylisocyanat (I) und 3,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-diisocyanat (II)

Gemäß Beispiel 1 werden durch den Reaktor während einer Stunde 1070 ml einer bei 193 bis 197°C vorerhitzten Chlorbenzollösung von 200 g 3,4-Dichloranilin und 81,5 g o-Dianisidin und 880 g eines bei 204 bis 206°C vorerhitzten Phosgens geleitet. Die Temperatur des Heizmittels im Reaktorheizmantel beträgt 208 bis 212°C, diejenige der Reaktionszone 230 bis 235°C, der Druck im Reaktor 51 bis 53 at. Das erhaltene Rohprodukt wird einer Vakuumdestillation unterworfen.

Ausbeute 216,7 g (93,3%) I, Kp_{30} 117 bis 118°C, F. 43 bis 44°C, und 72 g (73,3%) II, Kp_3 210 bis 211°C, F. 117 bis 118°C.

P 15 760

1. Verfahren zur fortlaufenden Herstellung organischer Isocyanate durch Umsetzung primärer Amine mit Phosgen in flüssiger Phase bei erhöhten Drucken und Temperaturen unter anschließendem Überführen des flüssigen Reaktionsgemisches in eine Niederdruckzone durch Drosselung, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (A) das Amin zuvor auf eine unterhalb seiner Zersetzungstemperatur liegende Temperatur und
- (B) das Phosgen zuvor auf eine oberhalb seiner kritischen Temperatur liegende Temperatur vorerhitzt,
- (C) die vorerhitzten Bestandteile in der Reaktionszone des Reaktors zusammenführt und
- (D) einer vollständigen Verdrängungsreaktion unter isothermischen Bedingungen unterwirft,

indem die Umsetzungstemperatur nahe oder höher als die Temperatur des Beginns der Dissoziation der Hydrochloride der angewandten Amine und der Druck gleich oder höher als für den 1. Löt der Bestandteile des Reaktionsgemisches in flüssiger Phase erforderliche Druck gehalten wird.

BAD ORIGINAL

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur oberhalb 130°C und einem Druck im Bereich zwischen 20 und 150 at durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Phosgen in einer Menge, die aus 2,5 bis 5,5fache der stöchiometrischen beträgt, einführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Amin als Lösung oder Suspension in einem organischen Lösungsmittel, wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Benzol, Toluol oder Trichlorbenzol, anwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin cis-1,3-Diaminocyclohexan verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin trans-1,4-Diaminocyclohexan verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin ~~das~~ 4,4'-Diaminodiphenyläthan verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin 4,4'-Diamino-2,2'-dichlordiphenylmethan verwendet.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin das 4,4'-Diamino-3,5,3',5'-tetramethyldiphenyl verwendet.
10. cis-Cyclohexan-1,3-diisocyanat.
11. trans-Cyclohexan-1,4-diisocyanat.
12. Diphenyläthan-4,4'-diisocyanat.
13. 2,2'-Dichlordiphenylmethan-4,4'-diisocyanat.
14. 3,5,3',5'-Tetramethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat.

BAD ORIGINAL

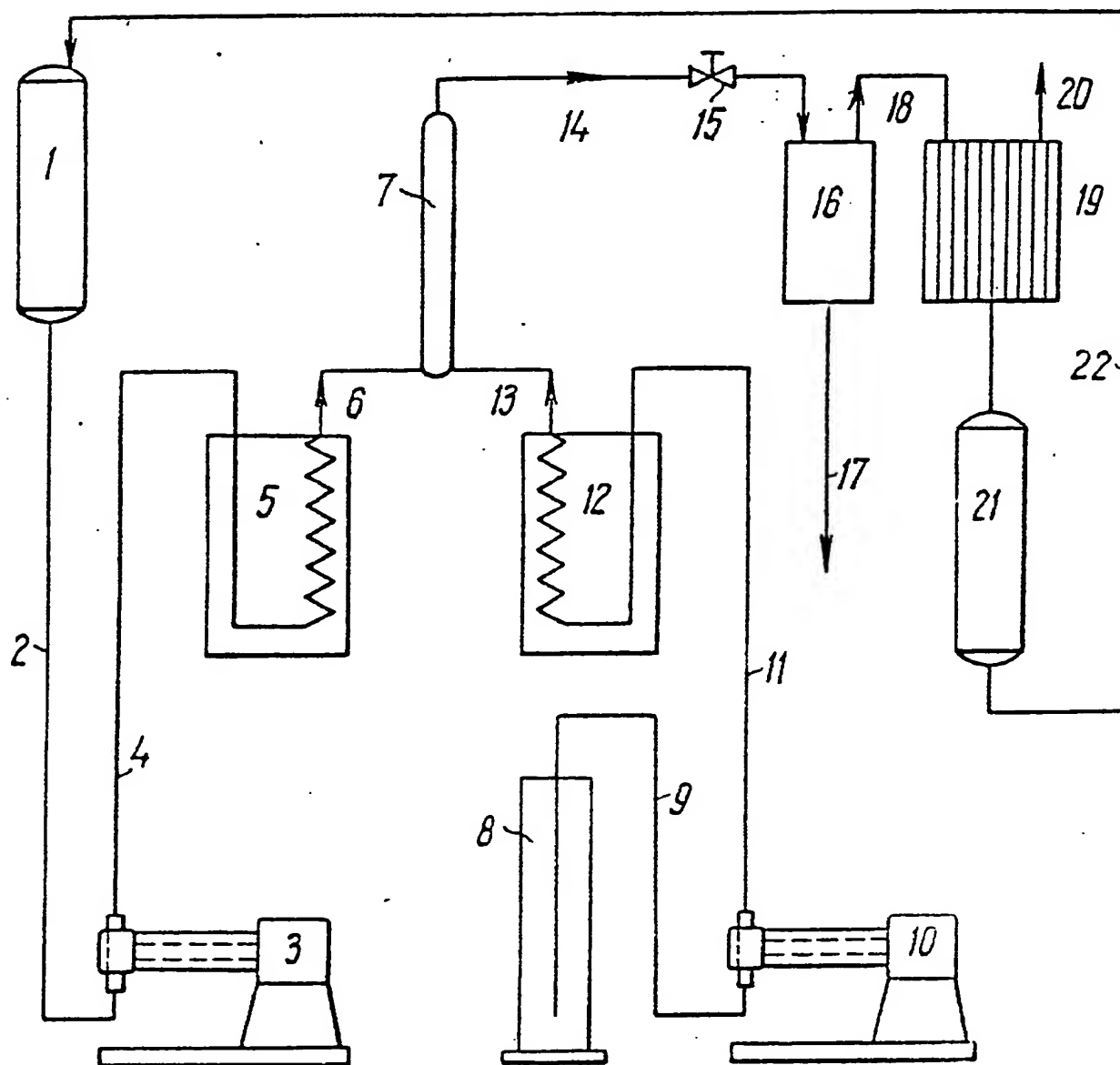
109847/1883

1768439

12 o - 22 - AT: 14.05.1968

OT: 18.11.1971

19



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)